



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>B01D 61/44, C07C 51/31, 51/42, 55/14, B01J 38/00, 23/92</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/36673</b> (43) Date de publication internationale: 9 octobre 1997 (09.10.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00559 (22) Date de dépôt international: 27 mars 1997 (27.03.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/04379 2 avril 1996 (02.04.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR], 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): FACHE, Eric [FR/FR]; 118 A, rue Alexis-Perroncel, F-69100 Villeurbanne (FR). HORBEZ, Dominique [FR/FR]; 4, rue des longues-raies, F-95130 Franconville (FR). LECONTE, Philippe [FR/FR]; 43, rue Sainte-Beuve, F-69330 Meyzieu (FR). (74) Mandataire: VIGNALLY, Noël; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, HCRIT - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).			(81) Etats désignés: BR, BY, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR SEPARATING A CATALYST BY MEMBRANE ELECTRODIALYSIS (54) Titre: PROCEDE DE SEPARATION D'UN CATALYSEUR PAR ELECTRODIALYSE MEMBRANAIRE (57) Abstract <p>A method for separating a catalyst from a solution containing same by membrane electrodialysis is disclosed. Specifically, the separation of a catalyst used in a homogeneous-phase molecular oxidation reaction is disclosed. According to the method for separating a homogeneous catalyst dissolved in a medium that also contains at least one aliphatic diacid, the catalyst contains cobalt and separation is achieved by membrane electrodialysis.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne un procédé de séparation par électrodialyse membranaire d'un catalyseur à partir d'une solution le contenant. Plus précisément, elle concerne la séparation d'un catalyseur mis en oeuvre dans une réaction d'oxydation moléculaire en phase homogène. L'invention consiste en un procédé de séparation d'un catalyseur homogène dissous dans un milieu contenant aussi au moins un diacide aliphatique, caractérisé en ce que le catalyseur contient du cobalt et la séparation est effectuée par électrodialyse membranaire.</p>			

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovenie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaque
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCÉDE DE SEPARATION D'UN CATALYSEUR PAR ELECTRODIALYSE  
MEMBRANAIRE

La présente invention concerne un procédé de séparation par électrodialyse  
5 membranaire d'un catalyseur à partir d'une solution le contenant.

Plus précisément, elle concerne la séparation d'un catalyseur mis en oeuvre dans  
une réaction d'oxydation par l'oxygène moléculaire en phase homogène.

Les procédés d'oxydation en catalyse homogène sont relativement nombreux  
Ainsi l'oxydation des cycloalcanes en diacides correspondants peut être réalisée en  
10 utilisant un sel soluble de métaux lourds comme le cobalt ou le manganèse

Le brevet US 2 223 493, publié en décembre 1940, décrit l'oxydation  
d'hydrocarbures cycliques en diacides correspondants, en phase liquide comportant  
généralement de l'acide acétique, à une température d'au moins 60°C, à l'aide d'un gaz  
contenant de l'oxygène et en présence d'un catalyseur d'oxydation tel qu'un composé  
15 du cobalt. Ce brevet prévoit une séparation de l'acide adipique formé par cristallisation,  
mais n'enseigne rien sur la manière de recycler le catalyseur, dans une nouvelle  
opération d'oxydation, ni a fortiori sur l'activité qu'aurait un catalyseur recyclé une ou  
plusieurs fois.

Le brevet FR-A-2 722 783 décrit un procédé de séparation et de recyclage d'un  
20 catalyseur au cobalt, ayant servi pour l'oxydation du cyclohexane en acide adipique,  
après séparation du milieu réactionnel des principaux produits de la réaction et d'au  
moins une partie du solvant acide acétique. Ce procédé consiste essentiellement à  
extraire la majorité du catalyseur à l'aide de cyclohexane ou d'un mélange de  
cyclohexane et d'acide acétique. Ce procédé est efficace et le catalyseur recyclé n'a  
25 pas perdu de son activité. Cependant il fait intervenir des quantités importantes de  
solvant et nécessite plusieurs opérations successives.

Il apparaît donc souhaitable de disposer d'un procédé de séparation d'un  
catalyseur homogène dissous dans un milieu réactionnel, qui soit aussi efficace tout en  
étant de mise en oeuvre plus simple.

30 Le brevet FR-A-1 591 176 décrit un procédé de récupération des catalyseurs  
métalliques et de l'acide nitrique présents dans les eaux-mères résultant de la  
séparation de la masse réactionnelle obtenue lors de l'oxydation nitrique de  
cyclohexanol et/ou de cyclohexanone, consistant à faire passer une partie des eaux-  
mères contenant les sels métalliques, l'acide nitrique et les acides organiques dans une  
35 cellule d'électrodialyse. Les catalyseurs métalliques utilisés sont des sels de cuivre ou  
de vanadium.

Le brevet FR-A-2 026 288 décrit un procédé de récupération d'une partie importante d'acide nitrique et d'ions métalliques d'un liquide résiduel acide produit lors de la fabrication d'acide adipique par oxydation de la cyclohexanone ou du cyclohexanol en phase liquide, comprenant l'introduction de ce liquide dans un dispositif  
5 d'électrodialyse consistant en un ou plusieurs électrodialyseurs, pour récupérer l'acide nitrique et les ions métalliques dans un liquide récupérateur qui peut être de l'eau ou une solution diluée d'acide nitrique. Les catalyseurs métalliques utilisés sont des sels de cuivre ou de vanadium.

Ces deux procédés sont très semblables, voire identiques, et mettent en oeuvre  
10 des solutions contenant de fortes concentrations en acide nitrique. Cette particularité favorise considérablement la séparation des sels métalliques, sous forme de nitrates, des acides carboxyliques non dissociés.

La présente invention concerne la séparation d'un catalyseur homogène mis en oeuvre dans l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène et ne comportant donc pas  
15 d'acide nitrique.

Elle concerne plus précisément un procédé de séparation d'un catalyseur homogène dissous dans un milieu contenant aussi au moins un diacide aliphatique, caractérisé en ce que le catalyseur contient du cobalt et la séparation est effectuée par électrodialyse membranaire.

Les catalyseurs homogènes sont les composés des métaux habituellement utilisés pour l'oxydation des cycloalcanes en diacides aliphatiques. Ce sont plus particulièrement les catalyseurs contenant du cobalt, seul ou avec d'autres métaux tels que le manganèse, le cuivre, le fer, le vanadium, le cérium ou les mélanges de ces métaux. Ces métaux sont sous forme de composés solubles dans le milieu réactionnel  
20 d'oxydation des cycloalcanes. De tels composés sont les hydroxydes, les oxydes, les sels organiques ou minéraux. Les composés préférés sont les sels de cobalt, seuls ou associés à d'autres composés à base de métaux tels que le manganèse et/ou le cuivre et/ou le fer et/ou le cérium et/ou le vanadium.

A titre d'exemples de ces sels de cobalt, on peut citer le chlorure de cobalt, le  
30 bromure de cobalt, le nitrate de cobalt, les carboxylates de cobalt comme l'acétate de cobalt, le propionate de cobalt, l'adipate de cobalt, le glutarate de cobalt, le succinate de cobalt. L'un des solvants utilisés le plus souvent pour l'oxydation des cycloalcanes étant l'acide acétique, l'acétate de cobalt tétrahydraté est particulièrement préféré.

Le mélange soumis à l'électrodialyse membranaire contient au moins un diacide  
35 formé lors de l'oxydation du cycloalcane et fréquemment un ou plusieurs autres diacides également formés comme sous-produits. Il peut également contenir l'ensemble des sous-produits de la réaction. Lorsque le catalyseur est utilisé pour l'oxydation du cyclohexane, on obtient majoritairement de l'acide adipique, mais également de l'acide

glutarique et de l'acide succinique, ainsi que des quantités plus ou moins importantes de cyclohexanol, de cyclohexanone, d'esters de cyclohexyle, de lactones, d'acides hydroxycarboxyliques

5 Bien que la réaction d'oxydation soit généralement réalisée dans un solvant organique, de préférence l'acide acétique pour l'oxydation du cyclohexane, ou le cas échéant sans solvant, le mélange à électrodialyser contient de préférence de l'eau.

Le milieu dans lequel se trouve le catalyseur homogène comprend donc préférentiellement de l'eau, le solvant ayant éventuellement servi dans le procédé qui a conduit à la solution à traiter pouvant être entièrement ou partiellement remplacé par  
10 l'eau avant l'électrodialyse. Généralement l'eau représente de 10 % à 100 % du milieu solvant de la solution soumise à l'électrodialyse et de préférence de 50 % à 100 % de ce milieu solvant.

Schématiquement, l'électrodialyse est un procédé qui permet, sous l'influence d'un champ électrique continu, d'extraire par migration au travers de membranes  
15 échangeuses d'ions les espèces ionisées contenues dans la solution à traiter.

L'appareil d'électrodialyse mis en oeuvre est constitué par différents compartiments délimités alternativement par des membranes cationiques et des membranes anioniques. Ces compartiments se divisent en compartiments de dilution (D) qui s'appauvrissent en composé à séparer, c'est-à-dire en catalyseur dans le  
20 procédé de l'invention, et en compartiments de concentration (C) qui à l'inverse s'enrichissent en composé à séparer.

En effet, sous l'action du champ électrique les cations de la solution à traiter migrent vers la cathode en sortant du compartiment (D) où ils se trouvent, à travers une membrane échangeuse de cations (membrane cationique). Lorsqu'ils sont passés dans  
25 le compartiment (C) suivant, ils ne peuvent pas le quitter en raison de la présence de la membrane échangeuse d'anions (membrane anionique) suivante. Simultanément les anions migrent vers l'anode en traversant une membrane anionique et passent dans un compartiment (C) adjacent, qu'ils ne peuvent ensuite pas quitter en raison de la présence de la membrane cationique suivante.

30 Deux compartiments (C) et (D) adjacents forment une cellule d'électrodialyse. Un électrodialyseur comporte un empilement de plusieurs cellules. Ce nombre de cellules par électrodialyseur est de manière générale aussi élevé que possible. Par exemple, ce nombre peut varier avantageusement entre 10 et 500 cellules

En pratique, les membranes anioniques et cationiques sont disposées  
35 alternativement dans un système de type filtre-presse.

Les membranes homopolaires utilisées dans le procédé de l'invention se divisent en deux grandes familles, selon leur mode de fabrication.

Ce sont tout d'abord les membranes hétérogènes, préparées à partir de résines échangeuses d'ions, mélangées à un liant tel que polychlorure de vinyle, polyéthylène ou autre. L'ensemble ainsi formé peut enduire une trame comme par exemple un tissu de polyester ou de polyacrylonitrile.

- 5 Ce sont également les membranes homogènes, obtenues par introduction d'un groupement fonctionnel sur un support inerte, par greffage chimique ou radiochimique. La méthode chimique, la plus utilisée, consiste généralement à fonctionnaliser un latex d'un polymère comportant des noyaux aromatiques, tel que styrène/divinylbenzène ou styrène/butadiène. Le latex ainsi fonctionnalisé sert ensuite à enduire une trame comme
- 10 pour les membranes hétérogènes. La méthode radiochimique comporte généralement le greffage, sous l'influence d'un rayonnement, d'un composé aromatique, tel que le styrène, sur un support inerte comme une feuille de polyéthylène ou de polytétrafluoroéthylène. Le noyau aromatique est ensuite fonctionnalisé comme dans la méthode chimique.

- 15 Les membranes échangeuses de cations (membranes cationiques) comportent des groupements acides forts, le plus souvent des groupements sulfonates, ou des groupements acides faibles, souvent des groupements carboxylates. Plus rarement les groupements acides peuvent être des groupements  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^-$ .

- Les membranes échangeuses d'anions (membranes anioniques) comportent des
- 20 groupement basiques forts, le plus souvent des groupements ammonium quaternaire, ou des groupements basiques faibles, le plus souvent des groupements amines. Plus rarement les groupements basiques peuvent être des groupements phosphonium quaternaire ou des groupements sulfonium.

- Dans le présent procédé, les membranes cationiques comportent de préférence
- 25 des groupements acides forts et parmi ceux-ci préférentiellement des groupements sulfonates et les membranes anioniques comportent de préférence des groupements basiques forts et parmi ceux-ci préférentiellement des groupements ammonium quaternaire.

- Outre les membranes, l'électrodialyseur comporte bien entendu une cathode et
- 30 une anode. L'anode est constituée en des matériaux classiquement utilisés en électrodialyse, par exemple en graphite, en titane revêtu par des métaux précieux ou des oxydes de métaux précieux, notamment le titane platiné. La cathode est également constituée en des matériaux classiquement utilisés en électrodialyse, par exemple en graphite, en acier inoxydable, en nickel.

- 35 L'électrodialyseur est alimenté avec la solution au moins partiellement aqueuse à traiter. Il est également nécessaire de faire circuler à l'anode une solution d'un anolyte et à la cathode une solution d'un catholyte. Ces solutions constituent souvent une solution unique d'électrolyte. Dans le présent procédé, un circuit unique d'électrolyte convient

bien. Le rôle de la solution d'électrolyte est d'assurer une conductivité suffisante. De préférence, cette conductivité sera égale ou supérieure à 20 millisiemens par centimètre (mS/cm), sans que cette limite inférieure soit à considérer comme critique pour la mise en oeuvre du présent procédé.

- 5 L'électrolyte mis en oeuvre est un composé ionisable tel qu'un sel, un acide ou une base. L'électrolyte est de préférence choisi parmi les composés non électroactifs. Ainsi, par exemple, il est préférable de ne pas utiliser industriellement des chlorures qui généreraient du chlore à l'anode.

- 10 On peut citer comme exemples d'électrolytes, des sels neutres comme les sulfates, des acides comme l'acide sulfamique, les acides carboxyliques solubles dans l'eau, l'acide sulfurique. On peut également utiliser comme électrolyte un sel du métal catalyseur, plus particulièrement un sel de cobalt, tel que par exemple l'acétate de cobalt.

- 15 Dans le présent procédé, il faudra éviter d'utiliser des solutions d'électrolyte dont le pH pourrait conduire à la précipitation du composé métallique que l'on souhaite séparer par électrodialyse. C'est pourquoi, on choisira de préférence un électrolyte acide.

- 20 La tension appliquée à l'électrodialyseur doit être de nature à éviter la polarisation du système, c'est-à-dire une dissociation de l'eau sous l'effet d'un champ électrique trop intense. En général, une tension de 0,5 volt à 2,5 volt/cellule et de préférence de 0,5 volt à 1,5 volt/cellule est appropriée. L'effet de polarisation peut être diminué en augmentant la turbulence du liquide, par l'utilisation de cellules minces conjointement avec des cadres séparateurs. On préfère des cellules ayant une largeur de 0,5 mm à 2 mm et de préférence de 0,75 mm à 1,5 mm.

- 25 La température à laquelle est mis en oeuvre le procédé de l'invention se situe dans un domaine compatible avec la stabilité des membranes. En effet, si en principe les températures élevées sont favorables, en accroissant la mobilité électrolytique et en réduisant la viscosité de la solution à traiter, l'augmentation de la température diminue la durée de vie des membranes. On opérera donc de préférence à une température inférieure ou égale à 50°C et plus particulièrement entre 20°C et 40°C.

- 30 L'électrodialyseur peut fonctionner de différentes façons. Il peut tout d'abord fonctionner en continu (fonctionnement en passage direct), la solution à traiter traversant en continu l'empilement ; plusieurs étages sont alors disposés en série si le taux de traitement à obtenir l'exige. Il peut aussi fonctionner en discontinu (fonctionnement en recirculation), la solution à traiter recirculant sur une cuve jusqu'à ce que le taux de traitement souhaité soit obtenu. Enfin il peut fonctionner en passage direct avec une recirculation partielle.
- 35-

Le mélange réactionnel, dans lequel se trouve le catalyseur homogène à séparer ainsi que les diacides, provient essentiellement, comme cela a été indiqué précédemment, des procédés d'oxydation des cycloalcanes en diacides correspondants. Pour simplifier, il sera question généralement dans la description qui suit de l'oxydation du cyclohexane en acide adipique, conduisant à la formation de quantités plus faibles, mais néanmoins importantes, d'acide glutarique et d'acide succinique.

Avant de traiter par électrodialyse un tel mélange, il est généralement avantageux de réaliser certaines opérations permettant en particulier de séparer la majeure partie de l'acide adipique, composé dont la préparation est visée.

Cette séparation peut être effectuée de manière connue, par exemple en précipitant l'acide adipique par refroidissement de ce mélange.

La solution restante est alors reprise par de l'eau, après éventuellement une élimination partielle ou totale du solvant organique qu'elle peut contenir, afin d'être soumise à l'électrodialyse selon l'invention.

Généralement la solution que l'on électrodialyse contient de 0,0001 mole à 1 mole de catalyseur par kilogramme, de 0,001 mole à 1 mole d'acide glutarique par kilogramme, de 0,001 mole à 1 mole d'acide succinique par kilogramme et de 0,001 mole à 1 mole d'acide adipique par kilogramme.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

### EXEMPLE 1

L'électrodialyseur utilisé est constitué par un empilement de 10 cellules de 2 dm<sup>2</sup> de surface active, composées chacune d'un compartiment où l'on introduit la solution à traiter (compartiment D où ladite solution sera diluée en catalyseur) et d'un compartiment C qui recevra le catalyseur au cours de l'électrodialyse.

Les membranes séparant chaque compartiment D du compartiment C adjacent sont :

- membrane anionique de marque NEOSEPTA AMX à groupements ammonium quaternaire,

- membrane cationique de marque NEOSEPTA CMX à groupements sulfonates.

L'électrolyte est constitué par une solution aqueuse d'acide sulfamique, ayant une conductivité de 20 mS/cm à 20°C. Le débit de circulation de cette solution est de 400 l/h et son volume est de 2 l.



La solution aqueuse à traiter a un volume de 1,6 l et elle contient au départ :

- 0,18 mol/kg d'acide adipique
- 0,87 mol/kg d'acide glutarique
- 0,36 mol/kg d'acide succinique
- 5 - 0,27 mol/kg de cobalt sous forme d'acétate de cobalt.

On a utilisé le mode de fonctionnement discontinu (fonctionnement en recirculation).

Le débit de circulation de cette solution dans les compartiments D est de 180 l/h.

- 10 La solution qui circule dans les compartiments C et qui va recevoir le sel de cobalt est au départ une solution aqueuse de chlorure de sodium à 5 g/l ; elle a un volume de 1,6 l et elle circule avec un débit de 180 l/h.

La conductivité initiale de chacune des solutions des compartiments C est de 10 mS/cm.

- 15 L'électrodialyse est conduite à tension imposée de 18 V.

Des échantillons des différentes solutions sont prélevés périodiquement afin de suivre l'évolution de l'opération. On dose le cobalt par absorption atomique et les diacides par chromatographie en phase vapeur. On suit également le pH, la conductivité et le volume des solutions.

- 20 Le tableau 1 ci-après rassemble les résultats des mesures concernant le pH, la conductivité et le volume des solutions.

- Le tableau 2 ci-après rassemble les résultats concernant les concentrations en mol/kg des différents prélèvements. Par définition, L1 représente la solution des compartiments D, aussi appelée solution alimentaire, L2 représente la solution des  
25 compartiments C, aussi appelée solution concentrée et L3 représente la solution de l'électrolyte.

- Comme cela peut être constaté dans les résultats du tableau 1, la solution alimentaire s'appauvrit en eau ; cela s'explique par le fait que les ions qui migrent sont hydratés et qu'en fin d'essai la différence de conductivité entre la solution alimentaire et  
30 la solution concentrée est importante (phénomène d'osmose).

Pour établir des bilans précis, on exprimera dans le tableau 2 les résultats en tenant compte des variations de volume. Les résultats du tableau 2 sont exprimés en considérant que l'on part de 1 kg de flux à traiter.

Le symbole "-" dans le tableau signifie que la mesure n'a pas été effectuée.

Temps en min	Solution prélevée	Température en °C	pH	Conductivité en mS/cm	Volume en ml
0	L1	20,0	3,5	10,7	1600
0	L2	20,0	4,6	10,1	1600
0	L3	20,0	-	20,0	2000
18	L1	-	3,5	9,6	1567
20	L2	-	4,7	14,1	1639
38	L1	-	3,2	7,6	1530
40	L2	27,2	4,7	16,4	1677
57	L1	28,4	2,9	5,1	1495
58	L2	-	4,9	17,8	1712
80	L1	-	2,1	1,9	1416
80	L2	-	4,8	18,8	1793
86	L1	30,2	2,0	1,8	1405
86	L2	-	4,8	18,9	1805

Tableau 1

Temps en min	Solution prélevée	Co en mol/kg	Acide adipique en mol/kg	Acide glutarique en mol/kg	Acide succinique en mol/kg
0	L1	0,267	0,183	0,869	0,355
0	L2	0	0	0	0
0	L3	0	0	0	0
0	Total	0,267	0,183	0,869	0,355
18	L1	0,192	0,184	0,867	0,340
20	L2	0,066	0	0	0,002
20	Total	0,258	0,184	0,867	0,342
38	L1	0,137	0,175	0,822	0,316
40	L2	0,127	0,005	0,050	0,036
40	Total	0,264	0,180	0,872	0,352
57	L1	0,064	0,174	0,827	0,306
58	L2	0,193	0	0,044	0,076
58	Total	0,257	0,174	0,871	0,382
80	L1	0,005	0,149	0,753	0,271
80	L2	0,251	0	0,082	0,080
80	Total	0,256	0,149	0,835	0,351
86	L1	0,0005	0,163	0,774	0,269
86	L2	0,244	0	0,081	0,078
86	L3	0,001	0	0	0,004
86	Total	0,245	0,163	0,855	0,351

Tableau 2

5

EXEMPLE 2Oxydation du cyclohexane en acide adipique

10 Cet exemple a pour but de préparer une solution à mettre en oeuvre dans le procédé de séparation du catalyseur par électrodialyse.

Dans un autoclave de 1,5 litre chemisé en titane et équipé d'une turbine et de diverses ouvertures pour l'introduction des réactifs et des fluides ou pour l'évacuation des produits de la réaction et des fluides, on charge à température ambiante, après avoir préalablement purgé l'appareillage avec de l'azote :

- acétate de Co tétrahydraté :	4.0 g
- acide acétique :	359 g
- cyclohexane :	289.7 g
- acétaldéhyde :	1.2 g

5

Après fermeture de l'autoclave, la pression d'azote est portée à 20 bar (2 MPa). l'agitation est mise en route (800 tours/min) et la température est amenée à 120°C en 29 minutes. L'azote est alors remplacé par 20 bar d'air à 4 % d'oxygène. Le débit gazeux de sortie est réglé à 250 litres/heure.

10

Après une période d'induction de 10 min, pendant laquelle il n'y a pas de consommation d'oxygène, la température s'élève brutalement à 106°C et l'oxygène commence à être consommé. A l'aide d'un système de débitmètres, on amène la teneur en oxygène de l'air à l'entrée à 16 %. La teneur en oxygène à la sortie de l'autoclave reste inférieure à 5 % durant la totalité de l'essai. La température moyenne dans

15

l'autoclave est maintenue à 106-107°C.

Lorsque 50 litres d'oxygène ont été consommés (ce qui correspond à un taux de transformation du cyclohexane d'environ 20 %), on injecte en continu du cyclohexane (4.3 ml/min) et une solution acétique d'acétate de Co tétrahydraté à 1,1 % en poids par poids (débit de 3,9 ml/min).

20

L'injection est poursuivie jusqu'à l'obtention d'un mélange réactionnel comprenant environ 5700 g d'acide adipique et constitué d'une phase acétique de 35,3 kg et d'une phase cyclohexanique de 10,3 kg.

25

Le niveau du liquide dans l'autoclave est maintenu constant à l'aide d'une sonde de niveau. Le mélange réactionnel est récupéré dans un récipient en verre chauffé à 70°C, grâce à une vanne pneumatique de fond asservie.

La séparation des deux phases du mélange réactionnel obtenu est effectuée à 70°C.

30

La phase acétique est concentrée jusqu'à une masse de 19 kg environ. L'acide adipique cristallise et il est séparé par filtration. Il est recristallisé dans l'eau (on obtient ainsi 4,2 kg d'acide adipique purifié).

35

Le mélange des solutions acétique et aqueuse provenant de la cristallisation et de la recristallisation de l'acide adipique représente environ 11,5 kg. Ce mélange est concentré à environ 50 % de sa masse initiale, puis est dilué par environ 2 fois sa masse d'eau. Par décantation, on élimine une partie des composés cyclohexanone, cyclohexanol, esters.

On obtient ainsi une solution hydroacétique de composition suivante :

	- cobalt	0,4485 % en poids par poids
	- acide acétique	193 g par kg de solution
	- eau	626 g par kg de solution
5	- acide adipique	41 g par kg de solution
	- acide glutarique	27,9 g par kg de solution
	- acide succinique	13,3 g par kg de solution
	- acide hydroxycaproïque	4,8 g par kg de solution
	- acide hydroxyadipique	9,4 g par kg de solution
10	- cyclohexanone	10,6 g par kg de solution
	- cyclohexanol	5,7 g par kg de solution
	- acétate de cyclohexyle	3,4 g par kg de solution
	- butyrolactone	6,4 g par kg de solution
	- valérolactone	0,8 g par kg de solution
15	- esters divers de cyclohexyle	41,2 mmol par kg de solution.

### EXEMPLE 3

L'électrodialyseur utilisé est constitué par un empilement de 10 cellules de 2 dm<sup>2</sup> de surface active, composées chacune d'un compartiment où l'on introduit la solution hydroacétique à traiter préparée dans l'exemple 2 (compartiment D où ladite solution sera diluée en catalyseur) et d'un compartiment C qui recevra le catalyseur au cobalt au cours de l'électrodialyse.

Les membranes séparant chaque compartiment D du compartiment C adjacent sont :

- membrane anionique de marque NEOSEPTA AMX à groupements ammonium quaternaire,
- membrane cationique de marque NEOSEPTA CMX à groupements sulfonates.

L'électrolyte est constitué par une solution aqueuse d'acide sulfamique, ayant une conductivité de 20 mS/cm à 20°C. Le débit de circulation de cette solution est de 400 l/h et son volume est de 2 l.

La solution hydroacétique à traiter a un volume de 1,6 l (composition indiquée dans l'exemple 2).

On a utilisé le mode de fonctionnement discontinu (fonctionnement en recirculation).

Le débit de circulation de cette solution dans les compartiments D est de 180 l/h.

La solution qui circule dans les compartiments C et qui va recevoir le sel de cobalt est au départ une solution aqueuse d'acétate de Co tétrahydraté à 10 g/l. pour avoir une conductivité initiale de 3,5 à 4 mS/cm ; elle a un volume de 1.6 l et elle circule avec un débit de 180 l/h.

5 L'électrodialyse est conduite à tension imposée de 18 V

Des échantillons des différentes solutions sont prélevés périodiquement afin de suivre l'évolution de l'opération. On dose le cobalt par absorption atomique et les diacides et des autres composés organiques par chromatographie en phase vapeur. On suit également le pH, la conductivité et le volume des solutions.

10 Comme cela a déjà été signalé dans l'exemple 1, la solution alimentaire s'appauvrit en eau ; cela s'explique par le fait que les ions qui migrent sont hydratés et qu'en fin d'essai la différence de conductivité entre la solution alimentaire et la solution concentrée est importante (phénomène d'osmose).

15 Pour établir des bilans précis, on exprimera dans les tableaux 3 et 4 les résultats en tenant compte des variations de volume. Les résultats sont exprimés en considérant que l'on part de 1 kg de flux à traiter.

Le tableau 3 rassemble les résultats relatifs au catalyseur Co ; le tableau 4 rassemble les résultats relatifs aux composés organiques présents dans la solution à traiter.

20

Temps en min	Solution prélevée	Co en mol/kg	Co %/Co initial dans L1
0	L1	0,070	100
0	L2	0,026	0
0	L3	0	0
0	Total	0,096	
8	L1	0,037	53
9	L2	0,043	24,5
17	L1	0,017	24,5
18	L2	0,061	50
25	L1	0,004	6
26	L2	0,075	70
28	L1	0,002	3
28	L2	0,088	88,5
28	L3	0,006	8,5
28	Total	0,096	

Tableau 3

Cet essai sur mélange issu d'un essai d'oxydation du cyclohexane en acide adipique confirme l'efficacité de la séparation par électrodialyse du catalyseur Co.

Composés	% restant par rapport à la solution L1 initiale		
	temps 0 min	temps 17 min	temps 28 min
acide adipique	100	97,5	98,5
acide glutarique	100	95	93,5
acide succinique	100	91,5	88
acide hydroxycaproïque	100	100	100
acide hydroxyadipique	100	89	88
cyclohexanol	100	96	100
acétate de cyclohexyle	100	91	97,5
cyclohexanone	100	97	98
butyrolactone	100	91	79
autres esters de cyclohexyle	100	100	100
acide acétique	100	96	96

5

**Tableau 4**

Les composés organiques restent très majoritairement dans la solution alimentaire.

10 **EXEMPLE 4**

L'électrodialyseur utilisé est le même que pour l'exemple 3 et la solution hydroacétique à traiter est celle qui a été préparée dans l'exemple 2.

15 La solution qui circule dans les compartiments C et qui va recevoir le sel de cobalt est au départ la solution L2 obtenue dans un essai antérieur d'électrodialyse d'une partie de la solution préparée dans l'exemple 2 et la solution d'électrolyte L3 provient également de ce même essai antérieur.

Toutes les conditions de mise en oeuvre sont celles de l'exemple 3.

20 Le but de cet essai est de montrer que l'on peut enrichir progressivement la solution concentrée des compartiments C en Co.

Comme cela a déjà été signalé dans l'exemple 1, la solution alimentaire s'appauvrit en eau ; cela s'explique par le fait que les ions qui migrent sont hydratés et qu'en fin d'essai la différence de conductivité entre la solution alimentaire et la solution concentrée est importante (phénomène d'osmose).

Pour établir des bilans précis, on exprimera dans les tableaux 5 et 6 les résultats en tenant compte des variations de volume. Les résultats sont exprimés en considérant que l'on part de 1 kg de flux à traiter

- Le tableau 5 rassemble les résultats relatifs au catalyseur Co ; le tableau 6 rassemble les résultats relatifs aux composés organiques présents dans la solution à traiter

Temps en min	Solution prélevée	Co en mol/kg	Co %/Co initial dans L1
0	L1	0,075	100
0	L2	0,086	0
0	L3	0,010	0
0	Total	0,171	
7	L1	0,045	60
8	L2	0,098	15,5
16	L1	0,032	43
17	L2	0,120	46
25	L1	0,012	16
26	L2	0,133	63
30	L1	0,005	7
30	L2	0,153	89
30	L3	0,017	9
30	Total	0,175	

Tableau 5

10

Cet exemple avec la mise en oeuvre d'une solution déjà concentrée en Co dans les compartiments C confirme l'efficacité de la séparation par électrodialyse du catalyseur Co et la possibilité d'obtenir des solutions encore plus concentrées en Co.



Composés	% restant par rapport à la solution L1 initiale		
	temps 0 min	temps 16 min	temps 30 min
acide adipique	100	104	95
acide glutarique	100	99,5	91,5
acide succinique	100	95	83,5
acide hydroxycaproïque	100	100	99
acide hydroxyadipique	100	100	88
cyclohexanol	100	99	100
acétate de cyclohexyle	100	92,5	100
cyclohexanone	100	97	100
butyrolactone	100	100	100
autres esters de cyclohexyle	100	100	93
acide acétique	100	95	95

Tableau 6

## REVENDEICATIONS

1) - Procédé de séparation d'un catalyseur métallique homogène dissous dans un milieu contenant aussi au moins un diacide aliphatique, caractérisé en ce que le catalyseur contient du cobalt et la séparation est effectuée par électrodialyse membranaire.

2) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les catalyseurs contenant du cobalt, seul ou avec d'autres métaux tels que le manganèse, le cuivre, le fer, le vanadium, le cérium ou les mélanges de ces métaux.

3) - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les métaux sont sous forme de composés solubles dans le milieu réactionnel d'oxydation des cycloalcanes, tels que les hydroxydes, les oxydes, les sels organiques ou minéraux.

4) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les sels de cobalt, seuls ou associés à d'autres composés à base de métaux tels que le manganèse et/ou le cuivre et/ou le fer et/ou le cérium et/ou le vanadium.

5) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le mélange soumis à l'électrodialyse membranaire contient au moins un diacide formé lors de l'oxydation du cycloalcane et un ou plusieurs autres diacides également formés comme sous-produits, de préférence de l'acide adipique et également de l'acide glutarique et de l'acide succinique.

6) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le milieu dans lequel se trouve le catalyseur homogène comprend l'eau, le solvant ayant éventuellement servi dans le procédé qui a conduit à la solution à traiter pouvant être entièrement ou partiellement remplacé par l'eau avant l'électrodialyse.

7) - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'eau représente de 10 % à 100 % du milieu solvant de la solution soumise à l'électrodialyse et de préférence de 50 % à 100 % de ce milieu solvant.

8) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'appareil d'électrodialyse mis en oeuvre comporte un empilement de plusieurs cellules, chaque cellule étant constitué par deux compartiments de concentration (C) et de dilution (D) adjacents délimités alternativement par de membranes cationiques et des membranes anioniques

9) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les membranes sont constituées d'une matrice sur laquelle sont greffés des groupes fonctionnels, soit anioniques tels que des groupes sulfonates pour les membranes cationiques, soit cationiques tels que des groupes ammonium quaternaire pour les membranes anioniques.

10) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la solution que l'on électrodialyse contient de 0,0001 mole à 1 mole de catalyseur par kilogramme, de 0,001 mole à 1 mole d'acide glutarique par kilogramme, de 0,001 mole à 1 mole d'acide succinique par kilogramme et de 0,001 mole à 1 mole d'acide adipique par kilogramme.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/FR 97/00559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 B01D61/44 C07C51/31 C07C51/42 C07C55/14 B01J38/00  
B01J23/92

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B01D C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 722 783 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 January 1996 cited in the application see abstract; claim 1 see page 2, line 7 - page 3, line 23 see page 6, line 20 - line 25 see examples 1-5 ---	1-10
Y	US 4 680 098 A (CHANG YUEHSIUNG) 14 July 1987 see abstract; claims 1,7,14,21 see column 1, line 1 - line 45 see column 2, line 20 - column 3, line 2 see column 4, line 66 - column 6, line 30 see column 7, line 3 - line 8 see column 8, line 6 - line 15 see examples 1,2,12,13; tables I-III,VII --- -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 1997

Date of mailing of the international search report

05.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoornaert, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 97/00559

Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 19 54 707 A (RHÔNE POULENC SA) 6 May 1970 see claims 1,2; figure see page 1, line 1 - page 3, paragraph 2 see page 5, line 7 - page 6, line 15 see example 1 & FR 1 591 176 A cited in the application ---	1-10
A	DE 19 63 101 A (ASAHI KKKK) 2 July 1970 see claims 1,7 see page 1, line 1 - page 2, paragraph 2 see page 4, line 1 - page 7, paragraph 2 see figure 1; example 1 & FR 2 026 288 A cited in the application ---	1-10
A	DESALINATION, vol. 79, no. 2 / 03, 1 December 1990, pages 233-247, XP000244545 SRIDHAR S: "DESALINATION AND RECOVERY OF CATALYSTS BY ELECTRODIALYSIS" see page 233, line 1 - page 235, last line see page 245, paragraph 2 - page 246, last line see figures 1,2,10-13; tables I,III -----	1-4,6-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 97/00559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2722783 A	26-01-96	CA 2195576 A EP 0772581 A WO 9603365 A PL 318357 A	08-02-96 14-05-97 08-02-96 09-06-97
US 4680098 A	14-07-87	NONE	
DE 1954707 A	06-05-70	BE 740984 A FR 1591176 A GB 1280855 A LU 59725 A NL 6915950 A	29-04-70 27-04-70 05-07-72 04-05-70 04-05-70
DE 1963101 A	02-07-70	FR 2026288 A GB 1298814 A NL 6918851 A US 3673068 A	18-09-70 06-12-72 18-06-70 27-06-72

## PCT/FR 97/00559

C18 6 B01D61/44 C07C51/31 C07C51/42 C07C55/14 B01J38/00  
B01J23/92

CIB 6 B01D C07C B01J

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>FR 2 722 783 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26  Janvier 1996  cité dans la demande  voir abrégé; revendication 1  voir page 2, ligne 7 - page 3, ligne 23  voir page 6, ligne 20 - ligne 25  voir exemples 1-5</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-10

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

- \* "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \* "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \* "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \* "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \* "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinente, mais cite pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05. 08. 97

Hoornaert, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 97/00559

C (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 680 098 A (CHANG YUEHSIUNG) 14 Juillet 1987 voir abrégé; revendications 1,7,14,21 voir colonne 1, ligne 1 - ligne 45 voir colonne 2, ligne 20 - colonne 3, ligne 2 voir colonne 4, ligne 66 - colonne 6, ligne 30 voir colonne 7, ligne 3 - ligne 8 voir colonne 8, ligne 6 - ligne 15 voir exemples 1,2,12,13; tableaux I-III,VII ---	1-10
A	DE 19 54 707 A (RHÔNE POULENC SA) 6 Mai 1970 voir revendications 1,2; figure voir page 1, ligne 1 - page 3, alinéa 2 voir page 5, ligne 7 - page 6, ligne 15 voir exemple 1 & FR 1 591 176 A cité dans la demande ---	1-10
A	DE 19 63 101 A (ASAHI KKKK) 2 Juillet 1970 voir revendications 1,7 voir page 1, ligne 1 - page 2, alinéa 2 voir page 4, ligne 1 - page 7, alinéa 2 voir figure 1; exemple 1 & FR 2 026 288 A cité dans la demande ---	1-10
A	DESALINATION, vol. 79, no. 2 / 03, 1 Décembre 1990, pages 233-247, XP000244545 SRIDHAR S: "DESALINATION AND RECOVERY OF CATALYSTS BY ELECTRODIALYSIS" voir page 233, ligne 1 - page 235, dernière ligne voir page 245, alinéa 2 - page 246, dernière ligne voir figures 1,2,10-13; tableaux I,III -----	1-4,6-9



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 97/00559

Document brevet cite au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2722783 A	26-01-96	CA 2195576 A	08-02-96
		EP 0772581 A	14-05-97
		WO 9603365 A	08-02-96
		PL 318357 A	09-06-97
-----			
US 4680098 A	14-07-87	AUCUN	
-----			
DE 1954707 A	06-05-70	BE 740984 A	29-04-70
		FR 1591176 A	27-04-70
		GB 1280855 A	05-07-72
		LU 59725 A	04-05-70
		NL 6915950 A	04-05-70
-----			
DE 1963101 A	02-07-70	FR 2026288 A	18-09-70
		GB 1298814 A	06-12-72
		NL 6918851 A	18-06-70
		US 3673068 A	27-06-72
-----			

